

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-218635

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

C03B 37/10
C03B 37/027
G02B 6/00

(21)Application number : 09-022976

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 05.02.1997

(72)Inventor : SAKAGUCHI SHIGEKI
TODOROKI SHINICHI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a low-loss optical fiber reduced in Rayleigh scattering by annealing an optical fiber from a region of about a temperature (strain point, TC) at which the glass viscosity attains a specific value or above and a temperature at which the viscosity attains a specified value (softening temperature, TS) or below at a specific cooling rate.

SOLUTION: An intermediate optical fiber is prepared by a usually carried out drawing of a preform. The heat treatment for annealing the intermediate optical fiber from a temperature region of about a temperature (strain point, TC) at which the viscosity of the glass constituting the intermediate glass fiber attains 4×10^{14} dPa.s or above and a temperature (softening temperature, TS) at which the viscosity attains 4.5×10^7 dPa.s or below at a prescribed cooling rate is then performed. The cooling rate in the heat-treating step is preferably $\leq 5^\circ$ C/min. Thereby, effects on reduction of a virtual temperature TF are remarkably increased. As a result, a low-loss optical fiber reduced in Rayleigh scattering is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-218635

(43)公開日 平成10年 (1998) 8月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
C 0 3 B 37/10		C 0 3 B 37/10		A
37/027		37/027		Z
G 0 2 B 6/00	3 5 6	G 0 2 B 6/00	3 5 6	A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

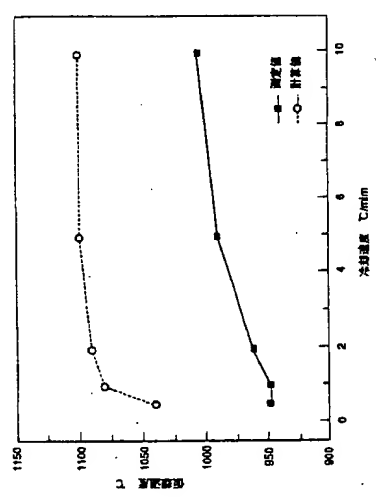
(21)出願番号	特願平9-22976	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成9年 (1997) 2月5日	(72)発明者	坂口 茂樹 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
		(72)発明者	轟 貞市 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 精孝

(54)【発明の名称】 光ファイバの製造方法

(57)【要約】

【課題】 レーリ散乱損失を低減した低損失な光ファイバの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ガラスの粘度が 4×10^{14} dPa・sとなる温度(歪点、Tc)近傍かそれ以上で、粘度が 4.5×10^7 dPa・sとなる温度(軟化温度、Ts)以下の温度領域から5°C/min以下の冷却速度で徐冷する熱処理を行うことにより、仮想温度T_rを低下させる効果が大幅に大きくなることから、光ファイバのレーリ散乱損失を低減でき、低損失な光ファイバを製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスから構成される光ファイバの製造方法であって、少なくとも、ガラスの粘度が 4×10^4 dPa・sとなる温度（歪点、 T_c ）近傍かそれ以上で、かつ、粘度が 4.5×10^7 dPa・sとなる温度（軟化温度、 T_s ）以下の温度領域から所定冷却速度で徐冷する熱処理工程を含むことを特徴とする光ファイバの製造方法。

【請求項2】 冷却速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の光ファイバの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光通信に用いる伝送媒体である低損失光ファイバの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光通信用の石英系光ファイバは、 SiO_2 を主成分として構成され、光の導波構造を形成するため、 GeO_2 、F等の添加物が少量添加されているのが通常である。一方、マルチメディア時代の到来とともに通信量の激増が予測されている。これに対処するためには波長多重等による伝送方式の高度化はもちろんであるが、光ファイバに対してはより一層の低損失化が望まれている。

【0003】 石英系光ファイバは現在得られるもっとも損失が低いものである。なかでも純石英ガラスをコアとする光ファイバでは、これまで、Kanamoriらによって $0.154\text{dB}/\text{km}$ のものが報告されている（IEEE, J. Lightwave Technology, Vol. LT-4, 1986, pp. 1144記載）。このような純石英ガラスをコアとし、F添加石英のクラッドを有するものでは、石英ガラスの有する光損失特性が最大限に発揮される、言い換えると、最も低損失のものが得られる構造である。

【0004】 光ファイバの材料固有の損失要因は、可視光領域の短波長側からは波長のマイナス4乗に依存して小さくなる光散乱（レーリ散乱）と赤外光領域の長波長側からは分子振動による吸収（赤外吸収）がある。従って、光ファイバの損失スペクトルはこれらレーリ散乱と赤外吸収によって規定されるV字型の特性を示す。V字の底にあたる領域で最低損失が得られ、石英ガラスの場合、波長 $1.5\mu\text{m}$ 付近となる。また、この最低損失はレーリ散乱によるところが大きい。光ファイバ固有の損失要因のうち赤外吸収は分子構造に固有のものであり、材料を変えない限り殆ど変えることはない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これに対して、ガラスのレーリ散乱は製造方法に関連して熱履歴や微量不純物によって変化する。レーリ散乱は密度揺らぎおよび濃度揺らぎによって生じるが、支配的要因は密度揺らぎである。純石英コアファイバの場合、濃度揺らぎがないことから、低損失ファイバを得るには最も有利な構造となる由縁である。この密度揺らぎによる散乱損失は、以下に

述べるように製造過程に関わる熱履歴の影響を強く受ける。即ち、熱履歴を制御することでレーリ散乱を低減することが可能となり、本発明者によって特許出願がなされている（特願平8-175164）。

【0006】 密度揺らぎによるレーリ散乱損失 α_d は、 n を屈折率、 p を光弾性係数、 k をボルツマン定数、 T_f を仮想温度、 β_f を仮想温度 T_f における等温圧縮率とすると、波長 λ に対して、

$$\alpha_d = 8\pi^3 / 3\lambda^4 \cdot n^8 p^2 k T_f \beta_f$$

と表される（D. A. Pinnow et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 22, 1973, pp. 527参照）。この散乱損失に影響するパラメータのうち、最も熱履歴の影響を受けるものが仮想温度 T_f である。従って、この仮想温度 T_f を熱処理によって制御することによって散乱低減が可能となる。

【0007】 先の出願（特願平8-175164）では、所定の温度に保持することを主眼として仮想温度 T_f の制御を図ったものである。ガラスは高温の液体構造が凍結されたものと考えられ、仮想温度 T_f は凍結された構造に対応する温度である。従って、所定の温度に保持することでその温度における構造が形成され、これを急冷することによって、保持温度における構造が凍結されるから、この保持温度を仮想温度 T_f とすることが出来る。即ち、ある程度の冷却速度以上で冷却されれば保持温度における構造が凍結され、その温度が仮想温度 T_f として評価されていた。

【0008】 一方において、実際の工程では保持温度からの冷却過程で必然的に有限の冷却速度で冷却される。従来、このような動的冷却過程における構造緩和の効果については考慮に入れていなかった。これには、一定の冷却速度で冷却するような動的冷却過程の場合、そうして得られたガラスの仮想温度 T_f を理論的に評価することが出来なかったことも理由として上げられる。また、冷却過程の影響によって保持温度によっては仮想温度 T_f との間に乖離が認識されるような場合もあり、冷却過程を無視することは現実合わないようなこともあった。従って、冷却過程においても構造緩和効果があるにもかかわらず、この影響を考慮に入れない従来技術では、現実的な仮想温度 T_f の制御に十分な精度が得られない場合もあった。

【0009】 今回、その後の本発明者の研究によって、後に詳述するように光ファイバの仮想温度 T_f を明らかにし、また、動的冷却過程で構造緩和が起こりうることを理論的実験的に明らかにしたことから、動的冷却過程によっても仮想温度 T_f を変化させることが出来、実際に散乱を低減できることが明らかになったため、本出願に至ったものである。

【0010】 このように、従来の技術においては、熱処理によって仮想温度 T_f を制御できることは明確に示されていたが、実際の熱処理工程において必然的に遭遇する有限の冷却速度を有する動的冷却過程の効果については

考慮されていなかった。特に冷却速度が遅い徐冷過程の効果については全く考慮されていなかった。

【0011】本発明の目的は、動的冷却過程、特に冷却速度の遅い徐冷過程における仮想温度 T_f 制御を利用してレーリ散乱を低減した低損失な光ファイバの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、まず、通常、行われている母材の線引きにより中間光ファイバを製作する。次に、この中間光ファイバを構成するガラスの粘度が 4×10^4 dPa·sとなる温度（歪点、 T_c ）近傍かそれ以上で、粘度が 4.5×10^7 dPa·sとなる温度（軟化温度、 T_s ）以下の温度領域から所定の冷却速度で徐冷する熱処理を行う。この熱処理工程における冷却速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下であることが望ましい。これにより、仮想温度 T_f を低下させる効果が大幅に大きくなることから、レーリ散乱損失を低減した低損失な光ファイバを製造できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、以下の実施の形態においては、前述した光ファイバの製造工程のうち本発明の特徴とする熱処理工程を中心に説明する。

【0014】〔第1の実施の形態〕図1は、石英ガラス試料の熱処理工程において冷却速度を変えた場合の仮想温度 T_f の変化を示したものである。試料ガラスは、 SiCl_4 を火炎加水分解溶融により合成したものから、直径15mm厚さ1.5mmの円板に切り出し、その両面を光学研磨したものである。この試料は粘度が 10^3 dPa·sに相当するガラス転移点（ T_g ）がほぼ 1100°C である。従って、この実験において冷却速度の効果を明らかにするため、まず、試料を構造緩和が十分に起こると思われる 1100°C に5時間保持し、熱平衡状態を得ることにした。その後、種々の冷却速度で冷却し、仮想温度 T_f の変化を調べたものである。なお、仮想温度 T_f は、赤外（IR）スペクトルを測定し、 2260cm^{-1} 付近の吸収ピーク波長 ν と仮想温度 T_f の関係

$$\nu = 2228.64 + 43809.21/T_f$$

を用いて求めた（A. Agarwal et. al., J. Non-Cryst. Solids, vol.185, 1995, pp.191記載）。このようにして測定により得られた仮想温度 T_f を黒四角で示した。

【0015】図1からわかるように、仮想温度 T_f は、冷却速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下になると明らかに低下する。 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度では、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ に比べて 50°C 以上仮想温度 T_f が低下している。

【0016】図1には、冷却過程における構造緩和が粘性流動によって生じ、その変化が密度に現れるとして計算した結果も合わせて示している。この粘性流動モデル（S.Sakaguchi, J. Non-Cryst. Solids, vol.185, 1995, pp.168記載）では、冷却過程における相対密度 ρ の変

化は

$$dp/dt = 3\gamma/2\eta(3/4\pi)^{-1/3} \cdot \rho^{1/3}(1-\rho)^{2/3} [1 + (1-\rho)^{1/3}]$$

と表される。ここで、 γ は表面張力、 η は粘度、 t は時間である。この式を、次式の冷却条件

$$T = T_0 - Rt$$

ここで、 T は温度、 T_0 は初期温度、 R は冷却速度である。

および、粘度の温度依存性

$$\log \eta = -3.4763 + 22292/T$$

10 ここで、 η は粘度（dPa·s）、 T は温度（K）、を用いることにより、計算すると相対密度の変化が算出できる。図1には、密度変化が認められなくなる温度、即ち、凍結温度を算出した結果を白丸で示している。

【0017】図1からわかるように計算値は実測した仮想温度 T_f に比べると全体的に高い値となっているが、冷却速度に対しては実測値と同様な傾向を示している。これは、徐冷過程においても構造緩和が生じ、かつ、この緩和現象は本質的には粘性緩和によることを示すものである。

20 【0018】図2は、比較のため、同様のガラス試料を所定の温度に保持した後、蒸留水中に投じて急冷した場合の仮想温度 T_f を測定したものである。保持時間はいずれもそれぞれの温度で緩和が飽和するまでの時間保持している。この図2において、 1100°C の急冷試料に着目すると、急冷では仮想温度 T_f は保持温度と同じ 1100°C に近い値となっているが、徐冷では、図1に示しているように、急冷に比べて 100°C も低下していることがわかる。冷却速度が遅くなることによる仮想温度 T_f の低下は冷却速度が $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下で顕著となる。特に冷却速度が $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下では、 150°C も低下している。このように、単に

30 所定の温度に保持する熱処理に比べ、徐冷過程を含むことにより仮想温度 T_f はより一層低下させることができ、徐冷工程の有効性が明らかである。

【0019】ここで、保持温度は、この実施の形態で示した温度に限定されないことはいうまでもない。保持温度における構造緩和は、先の出願で明らかかなように T_c 以上 T_s 以下の間であればよい。

40 【0020】〔第2の実施の形態〕図3は、第1の実施の形態で用いた同一のロットから切り出した直径15mm、高さ20mmで周囲を研磨した円柱状の試料を用いて熱処理によるレーリ散乱の変化を T_f に対して調べた結果を示している。熱処理は図1と同様の条件、即ち、 1100°C で保持した後 $0.5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で冷却、および、比較のため図2に示すように所定の温度で保持した後、蒸留水に投じて急冷、としている。仮想温度 T_f の算出は、この円柱試料では赤外吸収の測定ができないため、ラマン散乱スペクトルから算出した値である（算出法については、A.E. Geissberger and F.L. Galeener, Physical Review B, Vol.28, No.6, 1983, pp.3266記載）。また、

50 レーリ散乱は標準の試料に対する相対値で示している。

【0021】この図3からわかるように、円柱試料のレーリ散乱はばらつきはあるものの仮想温度 T_f の低下に対してほぼ比例的に減少していることがわかる。また、白丸で示した急冷試料に比べ、黒四角で示した徐冷試料では明らかに仮想温度 T_f は低下しており、従ってレーリ散乱は低減している。標準試料に対するレーリ散乱の低減は急冷試料では、15%程度であるのに対し、徐冷試料では、20%近くに達している。この結果は、図1および図2に示す徐冷工程による仮想温度 T_f の低下傾向と全く一致するものである。このように、本実施の形態のレーリ散乱の実測結果は徐冷工程によるレーリ散乱の低減効果を明確に示すものである。

【0022】〔第3の実施の形態〕本実施の形態では、純石英コア、F添加クラッドを有する単一モード、多モードの光ファイバの仮想温度 T_f をラマン散乱測定から算出し、またこれらのファイバの熱処理による仮想温度 T_f の変化を調べた結果を示す。さらに、熱処理したファイバに対して、散乱強度を測定し、未処理のファイバのそれと比較して散乱強度が低下したことを示す。

【0023】線引き後の上記ファイバの仮想温度 T_f は、単一モードファイバでは1595℃、多モードファイバでは1531℃と算出された。これらの値は石英ガラスの T_s にほぼ近い1600℃となっており、実施の形態1および2に示すような通常の石英ガラス試料に比べて400℃程度高いことが明らかである。これは光ファイバの線引きが2000℃以上の高温から数秒で室温付近にまで冷却され、また、 T_s 以下では巨視的変形はないこと、等から妥当な値といえる。

【0024】次に、図1に示すと同様の熱処理、即ち、1100℃で2時間保持後、2℃/minの冷却速度で徐冷した単一モードファイバの仮想温度 T_f を調べた。仮想温度 T_f の算出は、熱処理によって被覆がなくなることから、ファイバの機械的強度の維持ができなくなり、ラマン散乱の測定ができなくなるため、赤外吸収によった。これには、被覆を除去した長さ2cm程度のファイバを多数用意し、これらを熱処理後、厚さが1mm程度になるよう重ね並べて赤外吸収を測定した。吸収スペクトルから2260 cm^{-1} 付近のピーク位置から仮想温度 T_f を算出した。これによると、仮想温度 T_f は1169℃となり、熱処理によってファイバにおいても仮想温度 T_f が低下することが明らかになった。また、仮想温度 T_f が石英試料に比べて高くなっているのは、ファイバガラスの T_g が高いこと、保持時間が短いことによる。

【0025】このように熱処理することによってファイバにおいても仮想温度 T_f を軽減できることから、ファイバと通常の石英ガラスの間に本質的な差異は存在しない。ファイバの場合、極端に高い温度から線引き急冷することで高い仮想温度 T_f となっている。従って、図3に示すレーリ散乱と仮想温度 T_f との関係はファイバにお

ても適用できることは明らかである。これを具体的に示したものが図4である。即ち、図3に示したレーリ散乱と仮想温度 T_f の関係をファイバの仮想温度 T_f である1600℃付近まで延長してプロットしたものである。この関係の妥当性は以下に述べるように石英ガラス及び光ファイバにおいて測定されている散乱損失を比較することによって明らかとなる。

【0026】石英ガラスからは、散乱損失として0.3-0.6(dB/Km) μm^4 程の値が報告されている(H.N. Daglish, 10 Glass Technology, Vol.11, 1970 pp.30 記載)。これに対して、石英ファイバからは0.8(dB/Km) μm^4 の値が報告されている(Kanamoriら、前述)。通常の石英ガラスの仮想温度 T_f は T_s と同程度と考えられるから、1200℃程度である。また、石英ファイバの仮想温度 T_f は1600℃程度である。このことから、それぞれの仮想温度 T_f に対して測定されている散乱損失を対応させてみる。即ち、1200℃に対して0.6(dB/Km) μm^4 、また、1600℃に対して0.8(dB/Km) μm^4 とする。この関係を示したものが、図4の破線で示したものである。図から明らかなように、図3 20 に示した仮想温度 T_f と散乱の関係は、破線の傾向と良く一致する。従って、石英ガラスと光ファイバにおいて、仮想温度 T_f と散乱損失との関係は全く同次元のものであり、両者の間の大きな仮想温度 T_f の相違によって差が見られるのである。即ち、仮想温度 T_f を尺度とすることによる本質的に同じものであることがわかる。

【0027】上記の熱処理によって仮想温度 T_f を低下させたファイバに対して、散乱強度を測定し、未処理のものと比較して相対散乱強度を求めた。その結果、熱処理ファイバの相対散乱強度として0.75を得た。この結果 30 を、未処理のファイバの散乱損失0.8(dB/Km) μm^4 (1600℃)に対して熱処理ファイバの散乱損失0.6(=0.8x0.75)(dB/Km) μm^4 (1169℃)として図4にプロットするとよく一致していることがわかる。

【0028】従って、この図からわかるように、ファイバの仮想温度 T_f を熱処理によって1000℃程度まで低下させれば、光ファイバにおいて、約30%散乱損失が低下することが期待できる。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、熱 40 処理において徐冷過程、特に5℃/min以下の冷却速度での徐冷過程を用いることにより、仮想温度 T_f を低下させる効果が大幅に大きくなることから、光ファイバのレーリ散乱損失を低減できる。

【図面の簡単な説明】

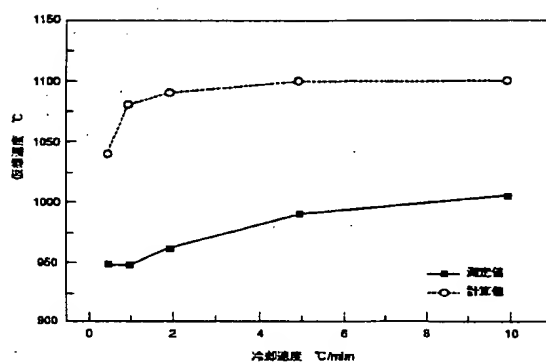
【図1】仮想温度 T_f に及ぼす冷却速度の効果を示す図

【図2】仮想温度 T_f をIRスペクトルから算出したものを示す図

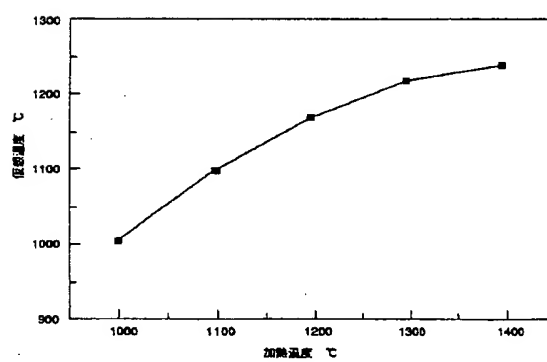
【図3】相対散乱と仮想温度 T_f の関係を示した図

【図4】相対散乱強度と仮想温度 T_f の関係を示す図

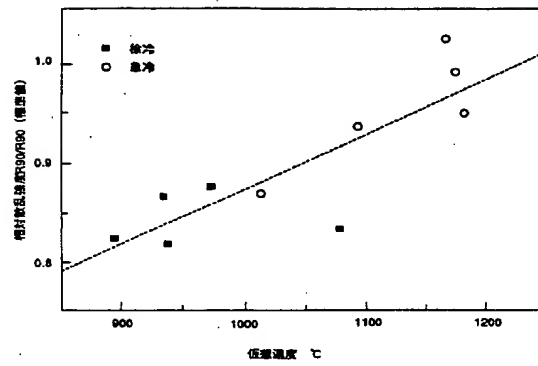
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

